



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Diseño de plataformas moleculares
multifuncionales para la activación de moléculas
pequeñas

*Multifunctional molecular platform design for small
molecules activation*

Autora

Lucía Marín Briz

Director

Ramón Macías Maza

Facultad de Ciencias / Máster en Química Industrial
Septiembre 2020

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	3
PALABRAS CLAVE.....	3
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. FORMACIONES Y ESTRUCTURAS DE BORO	4
1.1.1. REGLAS DE WADE	5
2. OBJETIVOS	6
3. BORANOS, HETEROBORANOS Y SUS DERIVADOS METÁLICOS	6
3.1. BORANOS CON DIEZ VÉRTICES Y DERIVADOS	7
3.2. BORANOS CON NUEVE VÉRTICES Y DERIVADOS	10
3.3. FLUXIONALIDAD DE LOS CLÚSTERS POLIÉDRICOS DE BORO	12
3.3.1. MECANISMO DE REORGANIZACIÓN DIAMANTE–CUADRADO–DIAMANTE	12
3.4. APLICACIONES Y REACTIVIDAD DE LOS BORANOS, HETEROBORANOS Y SUS DERIVADOS METÁLICOS	14
4. PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1. SÍNTESIS DE [HPS][B ₉ H ₁₄].....	15
4.2. REACCIÓN DE [HPS][B ₁₀ H ₁₃] CON [IrCl(CO)(PPh ₃) ₂].....	16
4.3. REACCIÓN DE [HPS][B ₁₀ H ₁₃] CON [RhCl(PPh ₃) ₃]	16
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16

5.1. SÍNTESIS DE $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$ (1)	16
5.2. REACCIÓN DE $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ CON $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	19
5.3. REACCIÓN DE $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ CON $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	20
6. CONCLUSIONES	21
7. BIBLIOGRAFÍA	22

RESUMEN

El boro forma compuestos poliédricos con una química tan extensa comparable con la del carbono. Así, en estos clusters se pueden insertar una gran cantidad de elementos, incluyendo átomos metálicos y fragmentos organometálicos. Estos compuestos son relativamente caros, por lo que sus aplicaciones específicas deben ser efectivas y no tener competencia. En este trabajo se realizó una revisión bibliográfica de algunas de las síntesis descritas para compuestos de boro de diez y nueve vértices, así como la síntesis de una sal que no ha sido descrita con anterioridad: $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$ (**1**), que exhibe el anión de nueve vértices, $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$, y el catión $[\text{HPS}]^+$. Esta nueva sal se ha caracterizado por espectroscopía RMN y análisis de difracción de rayos-X. Estos resultados proporcionan una prueba inicial de la reactividad del compuesto de partida, $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$, con los complejos metálicos $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

ABSTRACT

Boron forms polyhedral compounds that exhibit a rich chemistry which is comparable to that of carbon. Thus, polyhedral boron-containing compounds can incorporate into the cluster framework a large number of elements, from main-group elements through metal atoms to organometallic fragments. These compounds are relatively expensive, which is the reason why their application in specific cases must be effective and with no competence. The present work comprises a bibliographic research dealing with the synthesis of ten and nine-vertex polyhedral boron-based clusters, as well as the synthesis of a new salt: $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$ (**1**), that exhibit the nine-vertex anion, $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$, and the Proton Pongonium cation, $[\text{HPS}]^+$. This new salt is fully characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. These results provide a preliminary study of the reactivity of the starting reagent, $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$, with the metal complexes $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

PALABRAS CLAVE

Boranos, boro, fluxionalidad, heteroboranos, metalaboranos, reglas de Wade.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. FORMACIONES Y ESTRUCTURAS DE BORO

El boro, un elemento no metálico, posee tres electrones de valencia ($1s^2 2s^2 2p^1$) en cuatro orbitales atómicos disponibles (s , p_x , p_y , p_z), formando así compuestos moleculares tricoordinados (BX_3 , hibridación sp^2) y tetracoordinados ($[BX_4]^-$), siendo X habitualmente equivalente a hidrógeno o halógeno. Debido a esta deficiencia de electrónica, el boro tiene una tendencia clara a formar esqueletos poliédricos, demostrando su capacidad de formación de enlaces de tres centros (multicéntricos) y dos electrones, pudiendo completar sus cuatro orbitales de valencia.¹⁻³ Cuando tres centros se unen por un solo orbital, existen dos posibilidades topológicamente distintas:

- Conexión de manera “abierta” mostrada en la parte inferior de la Figura 1, en la cual los dos átomos finales son vecinos del situado en el centro, pero no el uno del otro. Este es el tipo de enlace es propio de los puentes de hidruro de boro (BHB), con dos boros e hidrógeno unidos por un par de electrones.⁴
- Alternativamente, se pueden tener enlaces “centrales”, como se ve en la parte superior de la Figura 1, en el que los tres átomos son vecinos por pares y son topológicamente equivalentes, lo cual es típico de los enlaces entre tres centros de boro (BBB).⁴

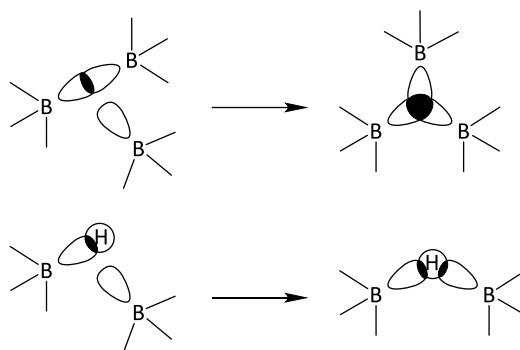


Figura 1. Formación de enlaces BBB (parte superior) y BHB (parte inferior). A la izquierda se representa el enlace clásico de dos electrones y a la derecha la resultante del enlace de tres centros con dos electrones.

En consecuencia, una de las propiedades más característica del boro es su capacidad para formar compuestos de caras triangulares (deltaedros).¹ Así, el boro elemental está compuesto por icosaedros cerrados de átomos de boro que se conectan a icosaedros adyacentes a través de uno o

dos vértices de boro; y los boranos y sus derivados (carboranos, metalaboranos, heteroboranos...) presentan estructuras moleculares basadas en poliedros con caras triangulares (Figura 1).⁵⁻⁸

Si el borano presenta todas sus caras triangulares, el cluster resultante es cerrado y su estructura poliédrica se denominará *closo*. Si se eliminan consecutivamente los vértices de un poliedro *closo*, se obtienen estructuras abiertas que no tienen todas sus caras triangulares: si se elimina un vértice se obtienen clusters *nido*; si se eliminan dos vértices, los clusters resultantes se denominan *aracno*; y si se eliminan tres, *hipo* (Figura 2).^{1,9,10} Estas correlaciones estructurales fueron formuladas por primera vez por Williams.¹¹ La Figura 2 ilustra la relación estructural, *closo*→*nido*→*aracno*, partiendo de un cluster *closo* de once vértices. De forma análoga se pueden relacionar estructuralmente clusters de diferente número de vértices.

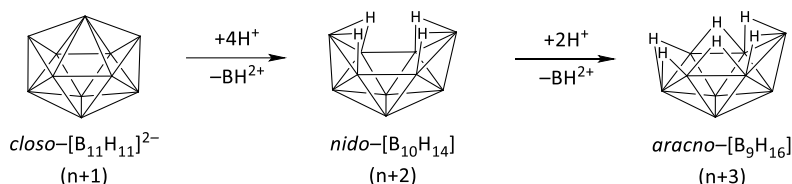


Figura 2. Ejemplo de la relación de estructuras *closo*→*nido*→*aracno* en clusters de once, diez y nueve vértices. Entre paréntesis se indica el número de pares de electrones de esqueleto.

Para relacionar la estructura poliédrica de estos compuestos con el número de pares de electrones de esqueleto se utilizan las reglas de Wade descritas a continuación.^{12,13}

1.1.1. REGLAS DE WADE

Estas reglas relacionan la estructura poliédrica de diferentes compuestos (boranos y sus derivados, clusters de metales de transición con carbonilos) con el número de pares de electrones de esqueleto que poseen los mismos.^{3,7,12-14} Según se describe en la bibliografía, estas reglas definen que un clúster *closo* de n vértices que posea todas sus caras triangulares tendrá $(n+1)$ pares de electrones de esqueleto, que llenan por completo los orbitales moleculares enlazantes del clúster; mientras que si se trata de una estructura que posea $(n+2)$ o $(n+3)$ pares de electrones, adoptará una estructura *nido* o *aracno* respectivamente (Figura 2).¹²

Estas generalizaciones son válidas porque las simetrías de los poliedros son de tal manera que, en cada caso, los orbitales moleculares del esqueleto de enlace $(n+1)$ resultan de las interacciones

entre los tres orbitales atómicos de cada uno de los n átomos del esqueleto ubicados en sus esquinas; y porque, si cuando se eliminan unidades BH^{2+} (Figura 2) de una especie *closo* y se reemplazan por dos o cuatro iones H^+ , el número y las simetrías de los orbitales moleculares del esqueleto no se verán afectados (siempre que los iones H^+ se encuentren en sitios que reflejen la simetría de la estructura, siendo habitualmente sitios de puente BHB u, ocasionalmente, sitios terminales).¹² Estas reglas empíricas se ven respaldadas por los resultados de análisis orbitales moleculares^{2,3,14} que más tarde Mingos^{15,16} incorporó en sus publicaciones, proporcionando así una manera sencilla de comprender la estructura de las moléculas polinucleares.¹⁷

2. OBJETIVOS

1. Síntesis de la sal $[HPS][B_9H_{14}]$ (**1**) a partir de $[HPS][B_{10}H_{13}]$.
2. Estudio de la reactividad de la sal $[HPS][B_{10}H_{13}]$ con el complejo de iridio $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.
3. Estudio de la reactividad de la sal $[HPS][B_{10}H_{13}]$ con el complejo de rodio $[RhCl(PPh_3)_3]$.
4. Caracterización de los productos obtenidos mediante distintas técnicas de determinación estructural.
5. Debido a las condiciones excepcionales de este curso (COVID–19), se ha propuesto completar el trabajo realizando un estudio de la síntesis de los boranos de 10 y 9 vértices, así como sus aspectos de fluxionalidad y principales aplicaciones.

3. BORANOS, HETEROBORANOS Y SUS DERIVADOS METÁLICOS

Desde que Alfred Stock¹⁸ sintetizó los primeros boranos, el campo de estudio ha sido continuamente fructífero.¹⁹ Este trabajo pionero condujo a la identificación de algunos boranos como B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 (el más estable de los boranos pequeños),²⁰ B_5H_{11} y B_6H_{10} ; los cuales son gases o líquidos volátiles, tóxicos y sensibles al agua. El grupo del profesor Stock también identificó el sólido volátil más estable, $B_{10}H_{14}$, conocido como decaborano(14), siendo éste uno de los boranos más estables (Figura 3).^{17,21} La elevada reactividad de los boranos neutros requirió del desarrollo de técnicas especiales para su manejo,¹⁸ antes de que cualquiera de sus fórmulas fuera determinada.¹⁷

Como ya se ha comentado, los boranos son fragmentos poliédricos, y su síntesis tiene lugar generalmente a partir de boranos más pequeños. De esta manera, la pirólisis controlada de diborano(6), B_2H_6 , es una manera de poder sintetizar boranos más grandes, como B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11}

y $B_{10}H_{14}$.^{22–24} Debido a que el B_2H_6 es una de las fuentes principales de boranos, su síntesis es un proceso de gran interés, pudiéndose sintetizar por numerosas rutas basadas en haluros o ésteres de boro; aunque también se ha encontrado posible síntesis de este a partir de óxido de boro, B_2O_3 , con unos porcentajes de conversión de hasta el 50% y una pureza de al menos el 98%.²⁵

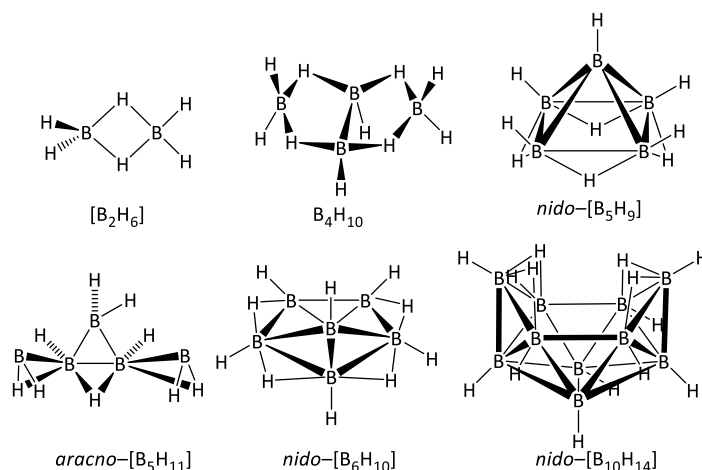


Figura 3. Algunos boranos seleccionados.

3.1. BORANOS CON DIEZ VÉRTICES Y DERIVADOS

El decaborano(14) ($B_{10}H_{14}$, Figura 3) se prepara a partir de la pirolisis del B_2H_6 a unos 373 K, una reacción descubierta por Stock y sus colaboradores.^{18,24} Su estructura puede describirse como un icosaedro al que le faltan dos vértices (en forma de canasta). Cada átomo de boro posee un átomo de hidrógeno terminal (Figura 3) y hay cuatro átomos de hidrógeno puente, B–H–B, en la cara hexagonal, tipo bote.^{6,26} Esta molécula es muy versátil, pudiéndose funcionalizar con diversos grupos orgánicos (u organometálicos); y con complejos de elementos de transición. Esta última es una ruta general para la síntesis de metalaboranos y metalaheteroboranos.²⁴

Un ejemplo de la reactividad del $B_{10}H_{14}$ es su reacción con bases de Lewis (L), para dar hidrógeno y el borano sustituido 6,9–(L)₂–*arcano*– $B_{10}H_{12}$ (Figura 4). Utilizando estos aductos como reactivos se pueden insertar átomos de carbono en el clúster dando lugar a carboranos. En la Figura 4 se muestra la reacción con alquinos, que da lugar a la formación de dicarbadodecaboranos (1,2–(R¹)(R²)–*closo*– $C_2B_{10}H_{10}$), los cuales poseen un amplio campo de aplicaciones (medicina, ingeniería a nanoescala, catálisis...).^{24,27–30}

La capacidad del decaborano(14) de acomodar átomos en su estructura no se limita al carbono, sino que se pueden insertar un amplio número de elementos, como oxígeno y azufre.³¹ En la Figura 4 se muestra cómo a partir del decaborano se puede sintetizar un tioborano aniónico (borano con un átomo de azufre insertado en su estructura) de 10 vértices, $[SB_9H_{12}]^-$.³² Este compuesto de boro y azufre es a su vez capaz de reaccionar con sales simples de Cu (II), Ag(I) y Au (II); y con exceso de trifenilfosfina, pudiéndose obtener derivados como es $[Ph_3P]_3MSB_9H_{12}$, con M = Cu, Ag o Au.³³ Además, también es capaz de reaccionar con complejos de rodio, como puede ser $[Rh(Ph_3P)_3Cl]$, para obtener $[8,8-(PPh_3)_2-8,7-RhSB_9H_{10}]$, entre otros ejemplos.^{34,35}

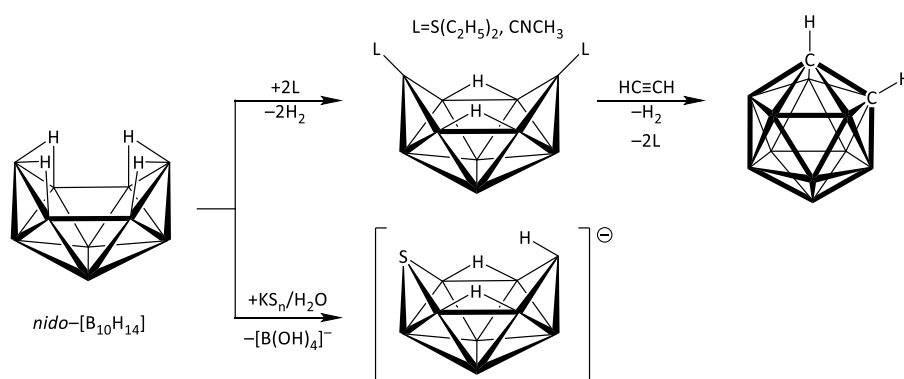
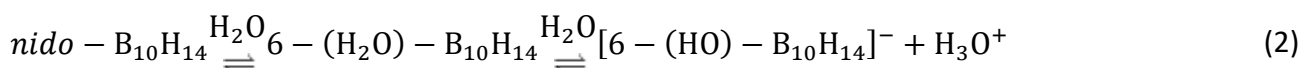


Figura 4. Reactividad del decaborano: preparación de *orto*-carborano y del anión *aracno*-6-tioborano(12).

El decaborano también es capaz de reaccionar con bases fuertes (Base), transfiriendo un protón a las mismas y obteniéndose el anión $[nido-B_{10}H_{13}]^-$ (Ecuación 1, atmósfera inerte).²⁴ Esta reacción puede ocurrir conjuntamente con la que se ha descrito en la Figura 4, pudiéndose formar un aducto con ligandos además de la desprotonación del cluster. Un ejemplo de ello es que, en mezclas de agua con disolventes orgánicos, el decaborano(14) se comporta como un fuerte ácido de Lewis, formando un aducto con el agua ($6-(H_2O)-nido-B_{10}H_{14}$) que, posteriormente, disocia un protón, convirtiéndose así en un ácido de Brønsted que, dependiendo del contenido de agua, puede ser de moderadamente fuerte a muy fuerte (Ecuación 2, atmósfera inerte).²⁴



Este comportamiento ácido dual, Lewis/Brønsted, desempeña un papel importante en las reacciones con sales inorgánicas en presencia de agua, desencadenando procesos de inserción de

heteroátomos. Alternativamente, la simple desprotonación de $B_{10}H_{14}$ con bases se ha utilizado para sintetizar el anión $[nido-B_{10}H_{13}]^-$.²⁴

Otro tipo de derivados del decaborano son los metalaboranos y metalaheteroboranos. Para sintetizarlos se puede seguir la ruta de desprotonación del $nido-B_{10}H_{14}$ para formar el anión $[B_{10}H_{13}]^-$, que reacciona con una complejos de metales de transición para dar diferentes tipos de compuestos que contienen el anión $[B_{10}H_{12}]^{2-}$, que actúa como un ligando bidentado.^{36,37} En la Ecuación 3, en atmósfera inerte, se indica un ejemplo, siendo $M = Co, Rh$ o Ir ; y viéndose el ejemplo para el iridio en la Figura 5.³⁶

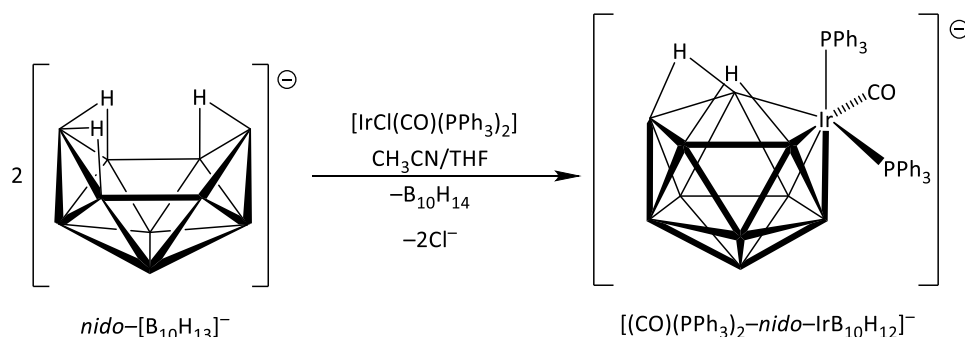


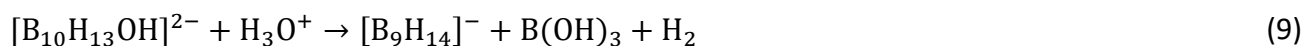
Figura 5. Síntesis del complejo $[(CO)(PPh_3)_2-nido-IrB_{10}H_{12}]^-$ a partir del anión $[nido-B_{10}H_{13}]^-$.

También se destaca el anión $[B_{10}H_{14}]^{2-}$ que se obtiene a partir de la transferencia de iones hidruros de $[BH_4]^-$ al anión $[nido-B_{10}H_{13}]^-$ en disolución acuosa. La reacción consiste en la adición de $B_{10}H_{14}$ a KBH_4 acuoso, mostrándose la secuencia de reacción en las Ecuaciones 4–6, donde la última reacción responde a una hidrólisis catalizada por ácido, una reacción competitiva que se evita un exceso de borohidruro.³⁸ La sal alcalina este anión, al igual que la del anión $[nido-B_{10}H_{13}]^-$, es a su vez capaz de reaccionar con complejos de trifenilfosfina de cobre y con cloruro de plata, obteniéndose $[(Ph_3P)_2CuB_{10}H_{13}]$, $[(Ph_3P)_2AgB_{10}H_{13}]$ y $[(Ph_3P)_3AgB_{10}H_{13}]$.³³

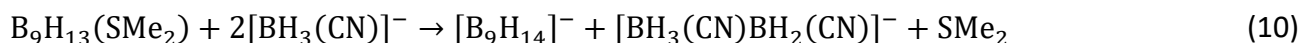


3.2. BORANOS CON NUEVE VÉRTICES Y DERIVADOS

La degradación del $B_{10}H_{14}$ mediante una base acuosa inorgánica u orgánica débil, produce ácido bórico, hidrógeno y un nuevo ion estable, el $[B_9H_{14}]^-$. El proceso de reacción podría describirse en diferentes fases. El decaborano reacciona con la base, obteniéndose el anión $[B_{10}H_{13}]^-$ (Ecuación 7) que, a su vez, reacciona también con los iones OH^- para obtener un intermediario (Ecuación 8). Por último, mediante una acidificación, se obtiene el anión $[B_9H_{14}]^-$, ácido bórico e hidrógeno (Ecuación 9).³⁹



Otra ruta de síntesis de este anión es mediante la reacción de $B_9H_{13}(SMe_2)$ con $[N(PPh_3)_2][BH_3(CN)]$ en 1,2-dicloroetano a reflujo (82°C), donde $[BH_3(CN)]^-$ transfiere un hidruro y provoca la formación de $[B_9H_{14}]^-$ (Ecuación 10).⁴⁰



En 2002 se publicó un trabajo que mostraba una nueva ruta de síntesis hacia este anión partiendo de $[B_3H_8]^-$ y $[CpW(CO)_3]_2$. Esta nueva reacción depende fuertemente de las condiciones, ya que si la proporción entre ambos reactivos es 2:1 y se usa como disolvente tolueno y se mantiene a reflujo (3 h), se obtiene $[B_9H_{14}]^-$ y $[B_{11}H_{14}]^-$ como productos principales; mientras que si el disolvente es DME y se lleva a cabo la reacción a reflujo (24 h), el producto principal es $[B_{11}H_{14}]^-$.⁴¹

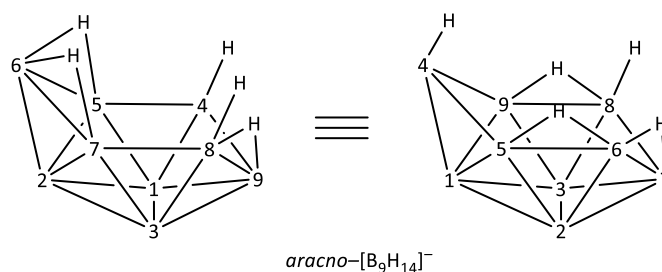
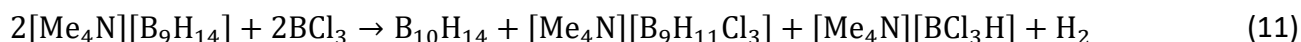


Figura 6. Estructura del anión *arachno*-[B₉H₁₄]⁻. Los vértices están ocupados por unidades BH que no se muestran, mostrándose sólo los átomos de hidrógeno puente, B-H-B, y los *endo* de las posiciones 4 y 8.

La estructura del anión $[B_9H_{14}]^-$ se ha estudiado por difracción de rayos-X (Figura 6), y se puede derivar formalmente a partir del poliedro *closo* de 11 vértices (Figura 2) por eliminación de dos vértices. El cluster presenta tres átomos de hidrógeno puente en la cara hexagonal, tipo silla, así como dos átomos de hidrógeno *endo* en las posiciones 4 y 8; aunque esta estructura posee una fluxionalidad que se discutirá posteriormente.^{40,42,43}

En cuanto a las reacciones derivadas del *aracno*-anión, en 2006 se publicó que el BCl_3 es capaz de reaccionar con él, formándose $B_{10}H_{14}$ y $[B_9H_{11}Cl_3]^-$ (Ecuación 11, atmósfera inerte) por la abstracción de un hidruro de $[B_9H_{14}]^-$ para dar lugar a la formación de $[BCl_3H]^-$ y B_9H_{13} . Debido a la elevada reactividad de este último se obtiene el decaborano.⁴⁴



Este anión es capaz de reaccionar también con sales de Cu (II), Ag (I) y Au (III) (nitratos, sulfatos...) para, con un exceso de trifenilfosfina, obtener los derivados $[Ph_3P]_3MB_9H_{14}$.³³ Esta reacción es análoga a la explicada en el apartado anterior para obtener los derivados del *aracno*-6-tioborano(12).

En cuanto a los derivados metálicos del anión *aracno*- $[B_9H_{14}]^-$, es capaz de reaccionar con complejos de platino (Ecuación 12, atmósfera inerte), formando $[(PMe_2Ph)_2(PtB_8H_{12})]$, resultado de la inserción del fragmento $\{(PMe_2Ph)_2Pt\}$ y eliminación de una unidad BH_2 .^{45,46}

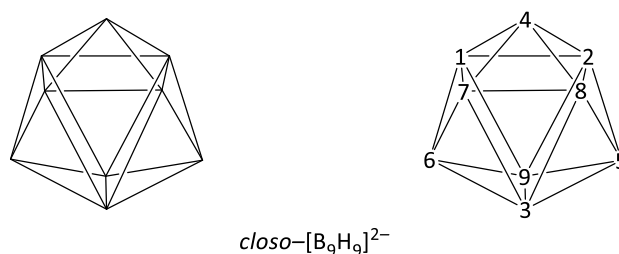
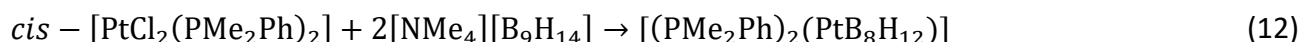


Figura 7. Estructura del anión *closo*- $[B_9H_9]^{2-}$.

Entre los boranos de nueve vértices se encuentra el anión $[B_9H_9]^{2-}$ cuya estructura se encuentra descrita en la Figura 7.⁴⁷ Esta molécula se obtiene por pirolisis (a vacío) a unos 200–230°C del ion

$[\text{B}_3\text{H}_8]^{2-}$, con un rendimiento superior al de los demás productos formados ($[\text{BH}_4]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ y $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$). La estabilidad térmica de las sales de este anión es comparable a la que poseen las de los aniones $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ y $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; aunque es altamente reactivo en medios acuosos.⁴⁸

Hasta 1982 sólo se habían encontrado derivados halogenados de este anión, pero a partir del trabajo de Wong y Gatter⁴⁷ se pudieron observar los primeros derivados con sustituyentes amino, como el derivado $[\text{B}_9\text{H}_8\text{NH}_3]^-$, el cual se pudo aislar como una sal.⁴⁷

3.3. FLUXIONALIDAD DE LOS CLÚSTERS POLIÉDRICOS DE BORO

La mayoría del esfuerzo teórico desde los primeros boranos sintetizados¹⁸ y sus derivados se ha dirigido hacia una comprensión de la estructura electrónica y de sus geometrías de equilibrio experimentalmente observadas, pudiendo decirse, aunque se continúan investigando, que están bien entendidas.⁴⁹ Una de las características de los clusters de boro es su flexibilidad estructural, más en concreto desarrollada para los metalaboranos y metalaheteroboranos, con un amplio rango de isomerización y comportamiento fluxional.^{50,51} Este comportamiento se puede reconocer y estudiar experimentalmente mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) (por ejemplo, ^1H o ^{11}B). Por ejemplo, estudios de RMN a diferentes temperaturas permiten descubrir la coalescencia de ciertas señales de forma sincrónica, siendo una prueba de posibles reorganizaciones intramoleculares. El análisis de estos espectros permite calcular la energía libre de activación y la determinación de posibles mecanismos, siendo por tanto una herramienta fundamental.¹⁷

3.3.1. MECANISMO DE REORGANIZACIÓN DIAMANTE–CUADRADO–DIAMANTE

Un ejemplo importante de proceso fluxional en poliedros de boro es el proceso diamante–cuadrado–diamante (dsd) que se reconoció por primera vez en 1966.^{17,49,52,53} En este proceso que se muestra en la Figura 8, el borde común a dos las caras triangulares del esqueleto (borde AB, *borde de transformación*) se rompe y se forma un nuevo borde perpendicular a él (borde CD), pasando de una figura llamada *tipo dsd*, a una denominada *cara de pivote*.^{17,49}

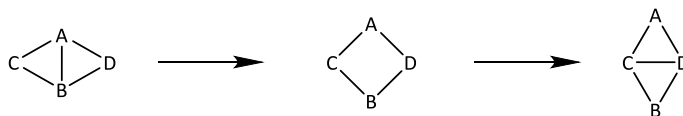


Figura 8. Proceso de reorganización dsd.

Se han propuesto reordenamientos de dsd, únicos y múltiples, concertados y escalonados, para racionalizar la fluxionalidad de los boranos, carboranos y metalaboranos. King⁵² fue el primero en distinguir entre agrupaciones inherentemente rígidas (que no contienen *bordes degenerados*) y especies para las que los procesos dsd son geoméricamente posibles. Los *bordes* se denominan *degenerados* si un reordenamiento dsd en el que se rompen da como resultado solo una permutación de átomos equivalentes y no un cambio en la geometría.⁵⁴ Un poliedro que tiene uno o más bordes degenerados es fluxional, mientras que un poliedro sin bordes degenerados es rígido.¹⁷ Un ejemplo de esta isomería es el carborano $C_2B_{10}H_{12}$, cuyos isómeros se muestran en la Figura 9.^{54,55}

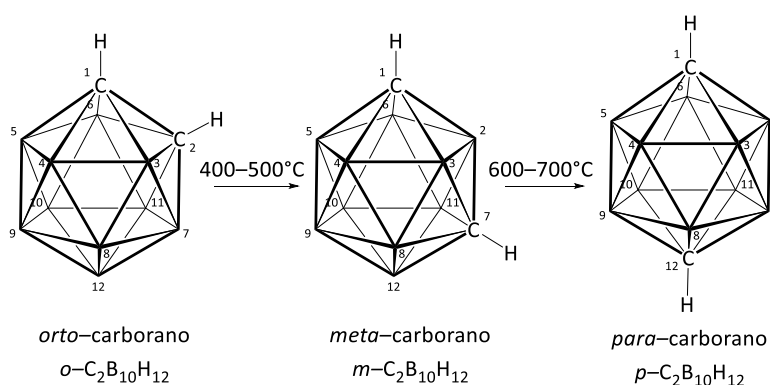


Figura 9. Los tres isómeros del carborano (1,2-, 1,7- y 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborano(12), respectivamente) con la numeración de los átomos de carbono y boro.

Mediante un simple criterio derivado del dsd descrito en la bibliografía,^{17,52} se puede verificar la posible fluxionalidad de los boranos, mostrando conclusiones como que los deltaedros de boro con 4, 6, 10 y 12 vértices son rígidos, mientras que los de 5, 8, 9 y 11 vértices son fluxionales. La rigidez de la estructura que posee 7 vértices depende de la diferencia de energía entre las dos conformaciones que puede adoptar sea baja. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos mediante ^{11}B -RMN para los aniones $[B_nH_n]^{2-}$ ($6 \leq n \leq 12$), donde se refleja que las estructuras de 6, 7, 9, 10 y 12 vértices son rígidas y las de 8 y 11 vértices son fluxionales. La única discrepancia entre los resultados experimentales y los criterios descritos en la bibliografía^{17,52} se produce en la estructura de 9 vértices $[B_9H_9]^{2-}$, lo que ha llevado a buscar nuevos criterios más detallados.¹⁷

En concreto, el anión $[B_9H_{14}]^-$, que tiene una relevancia especial en este trabajo, posee una inusual estructura y tautomerización, la cual cabe discutir en este apartado. La tautomerización a

temperatura ambiente de este anión, cuya estructura se deriva de una *closo* de 11 vértices al eliminar dos de ellos (Figura 6), ocurre entre los cinco átomos de hidrógeno que ocupan posiciones *endo/puente* alrededor de la cara abierta (átomos en rojo en la Figura 10). Lipscomb y sus colaboradores⁵⁶ originalmente propusieron que la estructura de estado sólido fuera la representada en la Figura 10, centro, sin embargo, más tarde se predijo que la estructura asimétrica (Figura 10, derecha) sería más estable,⁵⁷⁻⁵⁹ pero, al tener este proceso fluxional una baja energía de activación, la estructura puede ser la central de la Figura 10 o la que se muestra a la derecha.⁵⁸

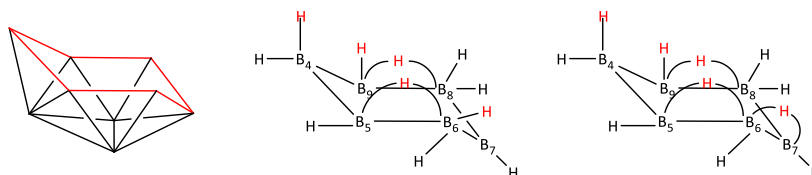


Figura 10. Representación del esqueleto de boro $[B_9H_{14}]^-$ (izquierda, cara abierta, tipo silla, enfatizada en rojo), y conectividad de átomos B y H para las caras abiertas de $\{2 \times \mu H, 3 \times \text{endo}\}$ $[B_9H_{14}]^-$ (centro) y $\{3 \times \mu H, 2 \times \text{endo}\}$ $[B_9H_{14}]^-$ (derecha).

3.4. APLICACIONES Y REACTIVIDAD DE LOS BORANOS, HETEROBORANOS Y SUS DERIVADOS METÁLICOS

Desde principios de 1960, no se han producido materias primas para sintetizar boranos en gran cantidad, por lo que los clusters de boro son, y siempre serán, muy caros; luego las aplicaciones que posean deberán limitarse a áreas donde no existan alternativas.

Las aplicaciones de los boranos y sus derivados (carboranos, tioboranos, metalboranos, etc.) se basan en las propiedades únicas de estos compuestos (extrema acidez de los ácidos conjugados de los iones, hidrofobicidad única de estos aniones, excepcional estabilidad de las especies poliédricas...) y del elemento que los forma, el boro (inusual captura de neutrones del isótopo ^{10}B ...). Algunas aplicaciones de las que se ha informado son la extracción de sales solubles en agua en fases orgánicas (debido a la fácil disolución de los boranos en ciertos disolventes orgánicos), adición de carboranos (Figura 9) a polímeros para estabilizarlos térmicamente, terapia de captura de neutrones con boro (BNCT) para el tratamiento contra el cáncer (debido a su selectividad, baja toxicidad),^{27,28} la posibilidad de dopar semiconductores o, un campo de investigación actual, como es el uso de metalacarboranos como catalizadores para diferentes reacciones.²⁹

En el campo de la catálisis homogénea, en 1974, Hawthorne y su grupo descubrieron el uso de los rodacarboranos como catalizadores para la hidrogenación e isomerización de alquenos, siendo $[3,3,3\text{--}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2\text{--}closo\text{--}3,1,2\text{--RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ el primer sistema publicado.³⁰ A partir de esta nueva síntesis se ha inspirado el desarrollo de una química entorno a los rodacarboranos que poseen actividad catalítica en diferentes reacciones, como la hidrogenación asimétrica de cetonas⁶⁰ o la hidrogenación e isomerización de olefinas.³⁰

En conclusión, los compuestos poliédricos de boro tienen varias aplicaciones y el futuro parece más brillante aún debido a las recientes publicaciones.^{61–63} En este sentido cabe destacar el reciente descubrimiento del primer borano con propiedades laser, lo que augura importantes aplicaciones fotoquímicas de este tipo de compuestos.⁶⁴

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$

En un Schlenk dotado de un imán, se combinaron 0.1081 g (0.3212 mmol) de $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ con 10 mL de etanol desoxigenado, EtOH, observándose una disolución amarillo pálido. Tras 48 h de reacción bajo agitación, la reacción se detuvo y se observó una suspensión y un sólido blancos (**1**). Se procedió a decantar el sobrenadante de etanol y a lavar el sólido con dos porciones de EtOH de 3 mL; juntándose ambas disoluciones y evaporándose el disolvente, para realizar un RMN en CDCl_3 al sólido amarillo obtenido. Posteriormente, se lavó **1** con tres porciones de hexano de 3 mL, que fueron desechadas. Por último, el sólido blanco **1** se secó en la línea de vacío y se realizó un RMN en CDCl_3 . Este sólido se cristalizó con CH_2Cl_2 /hexano en proporción 1:2, obteniéndose **1**, $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$, al decantarse el disolvente y secarse el producto. Finalmente, se recrystalizó en las condiciones anteriores, obteniéndose cristales que son analizados por rayos-X.

Se obtuvieron 0.0158 g de $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$, al cual se le realizó un experimento de RMN a temperatura ambiente (302 K) y baja temperatura (223 K) en CD_2Cl_2 . El rendimiento de la reacción de obtención de $[\text{HPS}][\text{B}_9\text{H}_{14}]$ fue del 15% aproximadamente, si el sólido estuviera puro.

4.2. REACCIÓN DE [HPS][B₁₀H₁₃] CON [IrCl(CO)(PPh₃)₂]

Sobre un Schlenk con imán se añadieron 0.1018 g (0.1305 mmol) de [IrCl(CO)(PPh₃)₂] junto con 0.0483 g (0.1435 mmol) de [HPS][B₁₀H₁₃] y 10 mL de etanol desoxigenado; y se dejó reaccionar, bajo agitación, durante 24 h, pasando la mezcla de reacción de tener un color amarillo a uno más opaco. La suspensión se filtró a través de una placa al aire a presión reducida, recogiendo un sólido insoluble y un filtrado amarillos, al cual se le eliminó el disolvente, obteniéndose de nuevo un sólido amarillento, el cual se cristalizó con CH₂Cl₂/hexano en proporción 1:2. Se realizaron análisis por RMN en CDCl₃ a ambos sólidos, además de un IR al sólido insoluble.

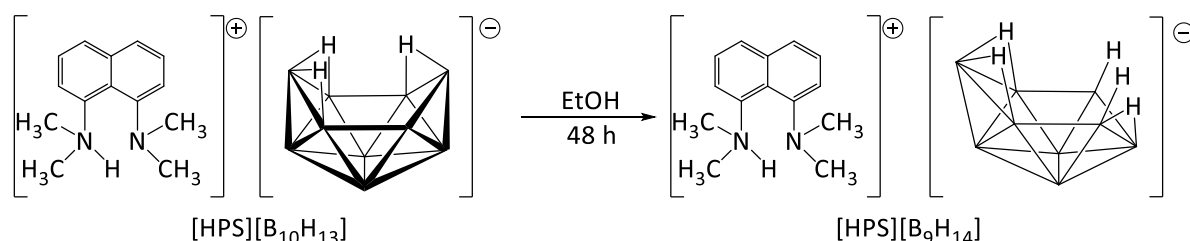
4.3. REACCIÓN DE [HPS][B₁₀H₁₃] CON [RhCl(PPh₃)₃]

Se añadieron a un Schlenk con 10 mL de etanol desoxigenado y provisto de un imán, 0.1078 g (0.108 mmol) de [RhCl(PPh₃)₃] y 0.0209 g de [HPS][B₁₀H₁₃]. La suspensión rojiza se sometió a agitación durante 24 h, tornándose marrón. Se filtró la mezcla de reacción sobre una placa filtrante al aire a presión reducida, recogiendo un sólido rojizo insoluble y un filtrado marrón, del cual se eliminó el disolvente, obteniéndose un sólido marrón. Se realizaron pruebas RMN de ambas fracciones en CDCl₃.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. SÍNTESIS DE [HPS][B₉H₁₄] (**1**)

La síntesis de la sal **1** se realizó como se indica en el Esquema 1. Esta reacción consiste en una pérdida de una unidad BH del [B₁₀H₁₃]⁻ para obtener el anión [B₉H₁₄]⁻.



Esquema 1. Síntesis de [HPS][B₉H₁₄] (**1**) a partir de [HPS][B₁₀H₁₃] en etanol.

Se obtuvo un sólido de color amarillo de los lavados con etanol al cual se realizó un ¹¹B-{¹H}-RMN y un ¹H-RMN en CDCl₃. En las Figuras 1 y 2 (Material Suplementario) se puede ver el ¹¹B-{¹H}-RMN,

en el que se identifican las señales a -8.22 , -21.35 y -24.15 ppm como señales del anión $[B_9H_{14}]^-$, próximas a las de la bibliografía,⁴⁰ aunque éste puede estar intercambiando con trazas de agua u otras especies en disolución. Además, se observan señales provocadas por el producto de partida, como son las que aparecen a 6.95 , 3.27 , -4.81 y -35.25 ppm; también cotejadas.²⁴ El resto de señales no han sido identificadas. En cuanto al espectro 1H -RMN (Figura 3, Material Suplementario), el conjunto de señales en torno a $8-7.5$ ppm son características de los hidrógenos aromáticos del catión HPS^+ (Figura 4, Material Suplementario), además de la señal tan intensa que se observa a 3.1 ppm, relativo a los 12 hidrógenos de los metilos unidos al nitrógeno (Figura 5, Material Suplementario); pero, al no poderse observar su pico singlete y ancho cerca de los 20 ppm, se cree que el catión no se encuentra protonado. De nuevo se ven señales relativas al anión $[B_9H_{14}]^-$, como puede ser la señal de 2.2 , 1.63 o -1.4 ppm, característica de los hidrógenos puente de este anión (Figura 6, Material Suplementario). Así, se cree que este sólido obtenido no se corresponde con la sal objetivo a sintetizar, pero que puede contener el anión $[B_9H_{14}]^-$ y estar con otro catión que no sea el HPS^+ .

Por otro lado, para el sólido blanco **1** se realizó un ^{11}B -RMN en el cual se observan las señales más intensas sobre -8 , -21 y -24 ppm (Figuras 7 y 8, Material Suplementario); con unas constantes de acoplamiento muy parecidas a las descritas en la bibliografía (145 MHz, 130 MHz y 138 MHz; respectivamente),⁴⁰ concluyéndose que el anión $[B_9H_{14}]^-$ está en el compuesto sintetizado. Otras señales que se han podido identificar son relativas al compuesto de partida, el anión $[B_{10}H_{13}]^-$ (Figura 9, Material Suplementario). En cuanto al ^{11}B - $\{^1H\}$ -RMN (Figura 10, Material Suplementario), se vuelven a identificar las señales de propias de $[B_9H_{14}]^-$; además de ratificar la presencia del producto de partida. En el 1H - $\{^{11}B\}$ -RMN (Figura 11, Material Suplementario), se observa un singlete a 18.98 ppm relativo al protón del catión $[HPS]^+$, además de la señal de sus hidrógenos aromáticos (Figura 12, Material Suplementario) y la correspondiente a los 12H de los metilos unidos al nitrógeno (3.2 ppm); coincidiendo todo ello con lo reflejado en la bibliografía,²⁴ tanto sus desplazamientos, como su multiplicidad y sus constantes de acoplamiento. Además, en la zona de 2.5 a -2.5 ppm (Figura 13, Material Suplementario) se pueden ver las señales relativas a los hidrógenos que están presentes en el clúster, siendo estas coincidentes con las que aparecen en la bibliografía.⁴⁰

Tras concluir que se trata del compuesto **1** y, al haberse discutido la fluxionalidad característica de este anión, se realizó un experimento de RMN a diferentes temperaturas, para poder así observar la fluxionalidad de los hidrógenos en su cara hexagonal (Figura 10). Así, se puede ver a temperatura ambiente un espectro $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -RMN (Figuras 14 y 15, Material Suplementario) con unas señales que ya se han identificado. Al compararlo con el obtenido a 223 K (Figura 16, Material Suplementario), las señales se desdoblan (como sucede, por ejemplo, en torno a los 1.27 ppm). Esto demuestra que las señales anchas a 302 K esconden diferentes señales solapadas, siendo así evidente el proceso fluxional que se ha discutido con anterioridad.

Además, mediante la comparación de tres espectros $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -RMN desacoplados selectivamente a -8.22, -21.37 y -24.17 ppm (Figura 17, Material Suplementario); se logra realizar la asignación de qué señal corresponde a cada boro, sabiéndose así que los hidrógenos unidos al boro en posición 5, 7 y 9 (-8.22 ppm) son aquellos que dan una señal en torno a 2 ppm, mientras que aquellos que ocupan la posición 4, 6 y 8 (-21.37 ppm) son los que cuya señal aparece a unos 1.5 ppm; quedando por lo tanto los átomos de boro en posición 1, 2 y 3 (-24.17 ppm) asociados a los hidrógenos que aparecen en torno a 1 ppm.

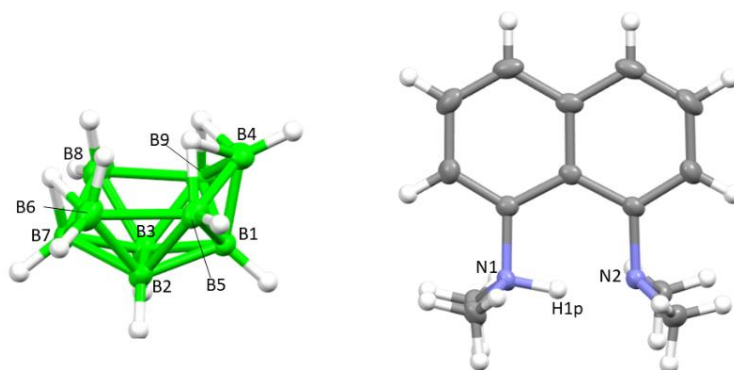


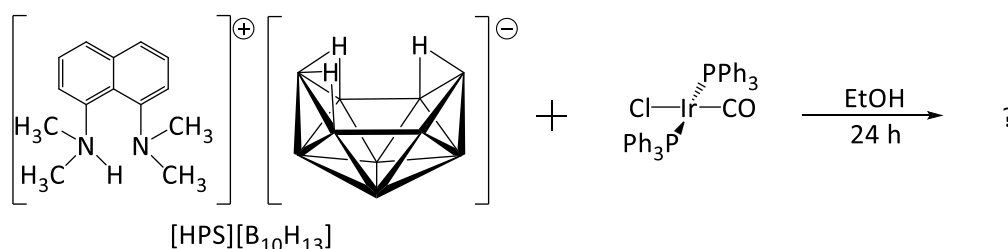
Figura 11. Estructura molecular del catión $[\text{HPS}]^+$ (derecha) y del anión $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$ (izquierda) en la sal.

Por último, al cristalizar el compuesto **1**, se le sometió a un análisis de rayos-X en el cual se pudo discernir la información que se aporta en la Tabla 1 del Material Suplementario. En la Figura 11, se muestra un dibujo tipo ORTEP del anión poliédrico de boro y del catión orgánico, destacando que en la base cristalográfica de Cambridge (CSD) no se encuentra registrada esta sal. La Tabla 2 del Material Suplementario recoge una selección de distancias y ángulos de los cluster de boro de **1**, obtenidos mediante el análisis de rayos-X. Además, gracias a estos datos se puede discernir que los

cationes orgánicos, $[\text{HPS}]^+$, y los aniones $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$ se empaquetan a lo largo de los ejes cristalográficos a y b formando filas paralelas entre sí, lo cual es posible ver en las Figuras 18, 19 y 20 del Material Suplementario. La distancia más corta entre los enlaces de boro del clúster 1 en la estructura corresponde a los boros en posición 1 y 4 (1.7128 Å), mientras que la más larga es para los que se encuentran en posición 5 y 6 (1.9658 Å) (Tabla 2, Material Suplementario).

5.2. REACCIÓN DE $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ CON $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

La reacción se realizó como se indica en el Esquema 2.



Esquema 2. Estudio de la reactividad de $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ con el complejo de iridio $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

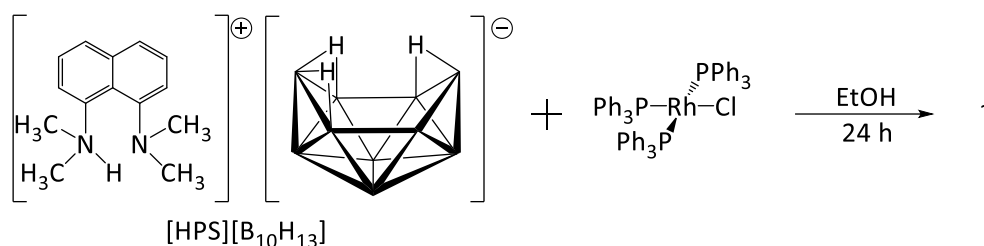
Al sólido amarillo insoluble se le realizó un ^{11}B -RMN (Figura 21, Material Suplementario) en el cual se observa una señal muy ancha con tres pequeñas señales más definidas no identificadas. Al comparar el ^1H -RMN realizado a este producto con el del complejo de iridio puro (Figuras 22 y 23, Material Suplementario), se muestra una casi completa coincidencia, pudiéndose concluir que este sólido obtenido es el complejo con trazas de impurezas. Esto se confirma mediante los espectros IR (Figuras 24 y 25, Material Suplementario) ya que prácticamente todas las bandas del complejo de iridio se ven reflejadas en el espectro del sólido obtenido.

Al producto soluble se le sometió a un RMN de $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ (Figura 26, Material Suplementario) donde se encuentran las tres mismas señales que se vienen discutiendo desde el anterior apartado, en este caso a -8.21, -21.43 y -24.23 ppm. En el $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -RMN (Figura 27, Material Suplementario), se observan las señales del catión $[\text{HPS}]^+$, por lo que se puede encontrar acompañando al anión $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$ tal y como ya se ha descrito; además de encontrarse trazas del compuesto de partida. Comparando este espectro con el relativo al complejo puro (Figura 28, Material Suplementario) se puede ver que hay una mezcla de ambos compuestos, ya que sobre los 8-7 ppm se ve cómo se solapan las señales de ambos. Por último, se optó por realizar un $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 29, Material Suplementario) del

cual no se consiguió asignar ninguna señal, concluyéndose que en este sólido se encuentra la sal **1** impura con compuestos de fósforo, trazas del complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y producto de partida, $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$.

5.3. REACCIÓN DE $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ CON $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

La reacción se realizó como se indica en el Esquema 3.



Esquema 3. Estudio de la reactividad de $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ con el complejo de rodio $\text{Rh}[\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$.

El sólido rojo insoluble se sometió a una prueba ^{11}B -RMN (Figura 30, Material Suplementario) en el cual no se puede apreciar ni el anión $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$, ni el de partida, $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$. Para obtener más información, se realizó un ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -RMN donde las señales obtenidas son similares a las del $\text{Rh}[\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ puro (sobre todo las que aparecen entorno a los 30 ppm), por lo que se puede concluir que este sólido puede ser el complejo sin reaccionar con pequeñas impurezas de boro (Figura 31, Material Suplementario).

Sobre el producto marrón soluble, su espectro ^{11}B -RMN resultante posee una señal sobre -37 ppm que se puede asociar con el producto de partida $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ (Figura 32, Material Suplementario). En el ^1H - $\{^{11}\text{B}\}$ -RMN (Figura 33, Material Suplementario) se pueden observar las señales características del catión $[\text{HPS}]^+$ junto con otras señales no identificadas. Por último, en una comparación de los espectros ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -RMN del complejo puro y del sólido obtenido (Figura 34, Material Suplementario) se puede observar las señales a 30 ppm son coincidentes, por lo que también puede haber restos del complejo sin reaccionar, además de trazas de otros compuestos de fósforo sin identificar.

6. CONCLUSIONES

La química de los boranos, desde que se descubrieron en la década de 1930, ha sido un campo de investigación fructífero para los científicos. Debido a su estructura poliédrica este tipo de compuestos pueden acomodar en sus esqueletos elementos de prácticamente toda la tabla periódica, destacando el carbono y el azufre.

A nivel bibliográfico, se llevó a cabo la revisión de las síntesis de diferentes boranos y sus derivados de 10 y 9 vértices, además de discutirse sus aspectos de fluxionalidad. Debido a su elevado coste económico, estos compuestos poseen aplicaciones muy concretas y exclusivas, siendo prometedora su aplicación en el campo de la catálisis homogénea.

En cuanto a la sal **1**, un sólido blanco insoluble en etanol con un 15% de rendimiento, se caracterizó por ^1H -RMN y ^{11}B -RMN, pudiéndose asignar las señales que se encuentran en la bibliografía,^{24,40} tanto para los hidrógenos, como para los átomos de boro. Además, gracias a los espectros realizados a bajas temperaturas, se asociaron las señales de los hidrógenos con las del boro y, mediante el experimento de rayos-X, se pudo averiguar su estructura cristalina. En último lugar cabe destacar que, a partir de la disolución del medio de reacción y los lavados de la sal **1** con etanol, se pudo aislar un sólido que, al ser analizado por RMN, resultó contener el anión partícipe de la sal **1**, por lo que puede que éste se encuentre con otro catión diferente al de la sal caracterizada.

Por otro lado, la reacción de $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$ con los complejos de iridio y rodio reflejó resultados diferentes. Para el complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, se obtienen dos sólidos, siendo uno de ellos insoluble que parece ser el complejo puro sin reaccionar tras las pruebas de ^1H -RMN, ^{11}B -RMN e IR realizadas. El sólido amarillo soluble, sin embargo, refleja la presencia del compuesto **1**, impurificado con trazas del complejo de iridio y parte del producto de partida de la reacción, la sal $[\text{HPS}][\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$. En cuanto a la reacción con el complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, el producto insoluble obtenido es prácticamente el complejo de partida, con trazas de compuestos de boro; mientras que el sólido soluble marrón, no parece tener ninguno de los dos aniones de boro descritos, y sí compuestos de fósforo y el complejo sin reaccionar, por lo que puede ser una posible vía de investigación futura por poder dar lugar a la formación de nuevos rodaboranos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Heřmánek, S. *¹¹B NMR Spectra of Boranes, Main-Group Heteroboranes, and Substituted Derivatives. Factors Influencing Chemical Shifts of Skeletal Atoms.* *Chem. Rev.* 92, 325–362 (1992).
2. Rudolph, R. W.; Pretzer, W. R. *Hückel-Type Rules and the systematization of Borane and Heteroborane Chemistry.* *Inorg. Chem.* 11, 1974–1978 (1972).
3. Rudolph, R. W. *Boranes and Heteroboranes: A Paradigm for the Electron Requirements of Clusters?* *Acc. Chem. Res.* 9, 446–452 (1976).
4. Lipscomb, W. N.; Epstein, I. R. *Boron Hydride Valence Structures. A Topological Approach.* *Inorg. Chem.* 10, 1921–1928 (1971).
5. Longuet – Higgins, H. C.; Roberts, M. d. V. *The electronic structure of the borides MB₆.* *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 224, 336–347 (1954).
6. Longuet-Higgins, H. C.; Roberts, M. d. V. *The electronic structure of an icosahedron of boron atoms.* *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 230, 110–119 (1955).
7. Williams, R. E. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.* Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Academic Press: Cambridge, Vol. 18, 67–142 (1976).
8. Adams, R. M. *Nomenclature of Inorganic Boron Compounds.* *Pure Appl. Chem.* 30, 681–710 (1972).
9. Carter, J. *Nomenclature of Boron Compounds.* *Inorg. Chem.* 7, 1945–1964 (1968).
10. Leigh, G. L. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations.* Ed. Blackmall. Chapter I–11 (1990).
11. Williams, R. E. *Carboranes and Boranes; Polyhedra and Polyhedral Fragments.* *Inorg. Chem.* 10, 210–214 (1971).
12. Wade, K. *The Structural Significance of the Number of Skeletal Bonding Electron-pairs in*

Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-metal Carbonyl Cluster Compounds. Chem. Commun. 15, 792–793 (1971).

13. Wade, K. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Academic Press: Cambridge, Vol. 18, 1–66 (1976).
14. Welch, A. J. *The significance and impact of Wade's rules. Chem. Commun.* 49, 3615–3616 (2013).
15. Mingos, D. M. P. *A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements. Nat. Phys. Sci.* 236, 99–102 (1972).
16. Mingos, D. M. P. *Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach. Acc. Chem. Res.* 17, 311–319 (1984).
17. King, R. B. *Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules. Chem. Rev.* 101, 1119–1152 (2001).
18. Stock, A. *Hydrides of Boron and Silicon*. Cornell Univ. Press: Ithaca, New York (1933).
19. Hansen, B. R. S.; Paskevicius, M.; Li, H.-W.; Akiba, E.; Jensen, T. R. *Metal boranes: Progress and applications. Coord. Chem. Rev.* 323, 60–70 (2016).
20. Gaines, D. F. *Chemistry of Pentaborane(9). Acc. Chem. Res.* 6, 416–421 (1973).
21. *Inorganic Chemistry*. Purcel, K. F.; Kotz, J. C., Hots–Sounders International Editions (1985)
22. Muetterties, E. L. *Boron Hydride Chemistry*. Academic Press: New York. 79–174 (1975).
23. Klein, M. J.; Harrison, B. C.; Solomon, I. J. *The Preparation of Tetraborane and Pentaborane–11 1. J. Am. Chem. Soc.* 80, 4149–4151 (1958).
24. Pérez, S.; Sanz Miguel, P. J.; Macías, R. *Decaborane anion tautomerism: ion pairing and proton transfer control. Dalton Trans.* 47, 5850–5859 (2018).
25. Ford, T. A.; Kalb, G. H.; McClelland, A. L.; Muetterties, E. L. *Chemistry of Boranes. XV. Synthesis*

of Diborane from Boric Oxide. Inorg. Chem. 3, 1032–1035 (1964).

26. Kasper, J. S.; Lucht, C. M.; Harker, D. *The crystal structure of decaborane, B₁₀H₁₄. Acta Crystallogr.* 3, 436–455 (1950).
27. Sivaev, I. B.; Bregadze, V. V. *Polyhedral Boranes for Medical Applications: Current Status and Perspectives. Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 1433–1450 (2009).
28. Calabrese, G.; Nesnas, J. J.; Barbu, E.; Fatouros, D.; Tsibouklis, J. *The formulation of polyhedral boranes for the boron neutron capture therapy of cancer. Drug Discov. Today* 17, 153–159 (2012).
29. Plesek, J. *Potential applications of the boron cluster compounds. Chem. Rev.* 92, 269–278 (1992).
30. Paxson, T. E.; Hawthorne, M. F. *Preparation of hydridometallo-carboranes and their use as homogeneous catalysts. J. Am. Chem. Soc.* 96, 4674–4676 (1974).
31. Knoth, W. H.; Sauer, J. C.; England, D. C.; Hertler, W. R.; Muetterties, E. L. *Chemistry of Boranes. XIX. 1 Derivative Chemistry of B₁₀H₁₀⁻² and B₁₂H₁₂⁻². J. Am. Chem. Soc.* 86, 3973–3983 (1964).
32. Rudolph, R. W.; Pretzer, W. R. *Inorganic Syntheses*. Holt, S. L. John Wiley & Sons: Oklahoma. Vol. 22, 226 (1983).
33. Klanberg, F.; Muetterties, E. L., Guggenberger, L. J. *Metalloboranes. I. Metal complexes of B₃, B₉, B₉S, B₁₀, and B₁₁ borane anions. Inorg. Chem.* 7, 2272–2278 (1968).
34. Ferguson, G.; Jennings, M. C.; Lough, A. J.; Coughlan, S.; Spalding, T. R.; Kennedy, J. D.; Fontaine, X. L. R.; Stibrced, B. *Novel rhodathiaborane complexes derived from [(PPh₃)₂RhSB₉H₁₀]. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 891–894 (1990).
35. Álvarez, Á.; Macías, R.; Fabra, M. J.; Martín, M. L.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Square–Planar Rhodium(I) Complexes Partnered with [arachno–6–SB₉H₁₂]: A Route toward the Synthesis of New Rhodathiaboranes and Organometallic/Thiaborane Salts. Inorg. Chem.* 46, 6811–6826

(2007).

36. Greenwood, N. N.; Ward, I. M. *Metalloboranes and metal–boron bonding*. *Chem. Soc. Rev.* 3, 231–271 (1974).
37. Klanberg, F.; Muetterties, E. L.; Moye, A. L.; Carter, J. C. P. *Inorganic Syntheses*. Jolly, W. L. McGraw–Hill: California. Vol. 11, 24–32 (1968).
38. Muetterties, E. L. *Chemistry of Boranes*. VI. *Preparation and Structure of $B_{10}H_{14}^-$* . *Inorg. Chem.* 2, 647–648 (1963).
39. Benjamin, L. E.; Stafiej, S. F.; Takacs, E. A. A New Boron Hydride Ion $B_9H_{14}^-$. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2674–2675 (1963).
40. Jacobsen, G. B.; Morris, J. H.; Reed, D. *Preparation and boron–11 and proton nuclear magnetic resonance study of the anions $[B_9H_{14}]^-$, $[B_9H_{13}(NCS)]^-$, and $[B_9H_{13}(NC)BH_3]^-$, and a comparison with the neutral derivatives $B_9H_{13}(SMe_2)$, $B_9H_{13}(SEt_2)$, and $B_9H_{13}(CH_3CN)$* . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 415–421 (1984)
41. Davis, C. M.; Klein, M. F.; Nicholson, K. T. *Organotransition-Metal-Mediated Borane-Cage Expansion*. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 177, 659–664 (2002).
42. Greenwood, N. N.; Gysling, H. J.; McGinnety, J. A.; Owen, J. D. *The structure of CsB_9H_{14} : X-ray and proton and boron-11 nuclear magnetic resonance studies*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 505 (1970).
43. Greenwood, N. N.; McGinnety, J. A.; Owen, J. D. *Crystal structure of caesium tetradecahydrononaborate(1–), CsB_9H_{14}* . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 986–989 (1972)
44. Hamilton, E. J. M.; Liu, J.; Meyers, E. A. *The reactions of arachno- $[B_9H_{14}]^-$ and nido- $[B_9H_{12}]^-$ with acids: Preparation and structures of chlorononaborates*. *Polyhedron*, 25, 1901–1908 (2006).
45. Pretzer, W. R.; Rudolph, R. W. *Deltahedral and deltahedral-fragment thiaboranes with 12–, 11–, 10– and 9–vertex frameworks, their syntheses and characterization*. *J. Am. Chem. Soc.*

98, 1441–1447 (1976).

46. Boocock, S. K.; Greenwood, N. N.; Hails, M. J.; Kennedy, J. D.; McDonald, W. S. *Synthesis, molecular structure, and nuclear magnetic resonance investigation of the platinanonaborane and diplatinadecaborane cluster compounds, [4,4– (PMe₂Ph)₂–arachno–4–PtB₈H₁₂] and [6,6,9,9–(PMe₂–Ph)₄–arachno–6,9–Pt₂B₈H₁₀]*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1415 (1981).
47. Wong, E. H.; Gatter, M. G. *New Examples of B₉ and B₁₁ Polyhedral Borane Derivative Chemistry. Inorganica Chim. Acta* 61, 95–98 (1982).
48. Klanberg, F.; Muetterties, E. L. *Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, B₉H₉^{2–} and B₁₁H₁₁^{2–}*. *Inorg. Chem.* 5, 1955–1960 (1966).
49. Wales, D. J. & Stone, A. J. Theoretical study of rearrangements in boranes. *Inorg. Chem.* 26, 3845–3850 (1987).
50. Kennedy, J. D. *The Borane–Carborane–Carbocation Continuum*. Casanova, J., Wiley: New York (1998).
51. Kennedy, J. D.; Stírb, B. *Current Topics in the Chemistry of Boron*. Kabalka, G., The Royal Society of Chemistry: Cambridge (1994).
52. King, R. B. *Chemical applications of topology and group theory. 11. Degenerate edges as a source of inherent fluxionality in deltahedra. Inorganica Chim. Acta* 49, 237–240 (1981).
53. Lipscomb, W. N. *Framework Rearrangement in Boranes and Carboranes. Science.* 153, 373–378 (1966).
54. Wales, D. J. *Rearrangement mechanisms of B₁₂H₁₂^{2–} and C₂B₁₀H₁₂*. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1557–1567 (1993).
55. Bregadze, V. I. *Dicarba–closo–dodecaboranes C₂B₁₀H₁₂ and their derivatives. Chem. Rev.* 92, 209–223 (1992).
56. Wang, F. E.; Simpson, P. G.; Lipscomb, W. N. *The Molecular Structure of B₉H₁₃NCCH₃*. *J. Am.*

Chem. Soc. 83, 491–492 (1961).

57. Hofmann, M.; Schleyer, P. von R. *Solid State and Solution Structures of 9–Vertex Arachno Boron Hydride Clusters. An ab Initio/IGLO/NMR Study.* *Inorg. Chem.* 38, 652–660 (1999).
58. Bould, J.; Greatrex, R.; Kennedy, J. D.; Ormsby, D. L.; Londesborough, M. G. S.; Callaghan, K. L. F.; Thornton-Pett, M.; Spalding, T. R.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Fang, H.; Rath, N. P.; Barton, L. *Structural Chemistry of arachno–Nonaboranes.* *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7429–7439 (2002).
59. Kelley, S. P.; McCrary, P. D.; Flores, I.; Garner, E. B.; Dixon, D. A.; Rogers, R. D. *Structural and Theoretical Study of Salts of the $[B_9H_{14}]^-$ Ion: Isolation of Multiple Isomers and Implications for Energy Storage.* *Chempluschem* 81, 922–925 (2016).
60. Yinghuai, Z.; Carpenter, K.; Bun, C. C.; Bahnmueller, S.; Ke, C. K.; Srid, V. S.; Kee, L. W.; Hawthorne, M. F. *(R)–Binap–Mediated Asymmetric Hydrogenation with a Rhodacarborane Catalyst in Ionic-Liquid Media.* *Angew. Chemie* 115, 3922–3925 (2003).
61. Álvarez, Á.; Macías, R.; Fabra, M. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Reversible ethylene dihydrogen mediated 11–vertex nido→closo→nido conversion in a metallathiaborane cluster.* *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2148–2149 (2008).
62. Álvarez, Á.; Macías, R.; Bould, J.; Fabra, M. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Alkene hydrogenation on an 11–vertex rhodathiaborane with full cluster participation.* *J. Am. Chem. Soc.* 130, 11455–11466 (2008).
63. Luaces, S.; Macías, R.; Artigas, M. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Rhodathiaborane reaction cycles driven by C_2H_4 and H_2 : Synthesis and characterization of $[(H)_2(PPh_3)RhSB_8H_7(PPh_3)]$ and $[(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)RhSB_8H_7(PPh_3)]$.* *Dalton Trans.* 44, 5041–5044 (2015).
64. Cerdán, L.; Braborec, J.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Londesborough, M. G. S. *A borane laser.* *Nat. Commun.* 6, 5958 (2015).